

Hidrogént tartalmazó amorf szilícium/germánium multiréteg strukturális stabilitása

Serényi Miklós (MTA TTK MFA)

Csík Attila (MTA Atomki)

Az anyagtudomány egyik, az utóbbi időben intenzíven kutatott területe a néhány nanométer vastag vékonyrétegek fizikai tulajdonságainak vizsgálata. Bármilyen gyakorlati alkalmazásuk szempontjából alapvető a jó minőségű vékonyrétegek előállítása, de a több hasonló réteget (multiréteget) tartalmazó eszközök hosszú távon kifogástalan működése az összetett szerkezet időbeli stabilitását is megköveteli. A megbízhatóságot alapvetően az anyagban végbemenő diffúziós folyamatok határozzák meg. Jelen írásunkban szeretnénk bemutatni, hogy ezen egyszerű kijelentés mögött egy egész sor, nagy értékű műszeren és berendezésen végzett vizsgálat által feltárt, az eredeti struktúrát megbontó elemi folyamat rejtőzik.

Az amorf anyagok közül az amorf szilícium-germánium (a-SiGe) ötvözet a napelemek számára történő felhasználása kiemelkedően fontos; a Ge tartalom növelésével a cellák abszorpciós profilja a hosszabb hullámhosszak felé tolható és a hagyományos a-Si napelemeknél nagyobb hatásfok érhető el. Az a-SiGe vékonyrétegek készítésének egyik általánosan elterjedt technológiája a SiGe targetból történő katódporlasztás¹. A másik lehetőség, hogy 5 nm-nél vékonyabb a-Si és a-Ge rétegekből álló multiréteget (a-Si/Ge) állítanak elő, majd azt hőkezeléssel „összeelegyítik”.

Ismeretes, hogy az amorf rétegek számos hibahelyet, valamint szabad kötéseket is tartalmaznak, melyek jelenléte ronthatja azok optikai és elektromos tulajdonságait. Ha a rétegleválasztás során hidrogént építünk az amorf rétegbe, csökkenthetjük a szabad kötések számát és így a leválasztott anyag fizikai paraméterei előnyösen megváltoznak. Az irodalomban főleg a hidrogénezett a-Si (a-Si:H) réteg vizsgálatával kapcsolatosan találunk eredményeket, mivel ez a napelem-cellák fő komponense [1]. Ugyanakkor keveset tudunk arról, hogy az a-Si/Ge multirétegben a diffúziós folyamatokat hogyan befolyásolja a hidrogén beépülése, hogyan változik egy ilyen rétegszerkezet termikus stabilitása, élettartama. Összefoglaló jellegű írásunk célja bemutatni a hidrogént tartalmazó a-Si/Ge rendszerek termikus stabilitását és szerkezeti változásait befolyásoló paraméterekkel kapcsolatos kutatási tevékenységünket, melynek eredménye kulcsfontosságú az eszközök élettartamának előrevetítése szempontjából.

Jelen vizsgálataink előzményének tekinthető az a munka, melyet a Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizikai Tanszékén az hidrogénmentes a:Si/Ge multirétegekkel kapcsolatosan végeztek. A kitűzött vizsgálati cél elsősorban alacsonyszögű röntgendiffrakciós technika alkalmazásával a magnetronos porlasztással előállított sík és éles határátmenetekkel rendelkező Si/Ge multirétegekben hőkezelések hatására történő diffúziós keveredés tanulmányozása volt. A kísérleti eredmények igazolták a korábban kidolgozott nanométeres skálán lejátszódó diffúziós folyamatok leírására szolgáló diszkrét (atomisztikus) modell

¹ katódporlasztás: a ritkított térben létrehozott önfenntartó kisülés (katódkisülés) során létrejövő pozitív ionok a katódra (*target*) csapódva porlasztják annak felületét;

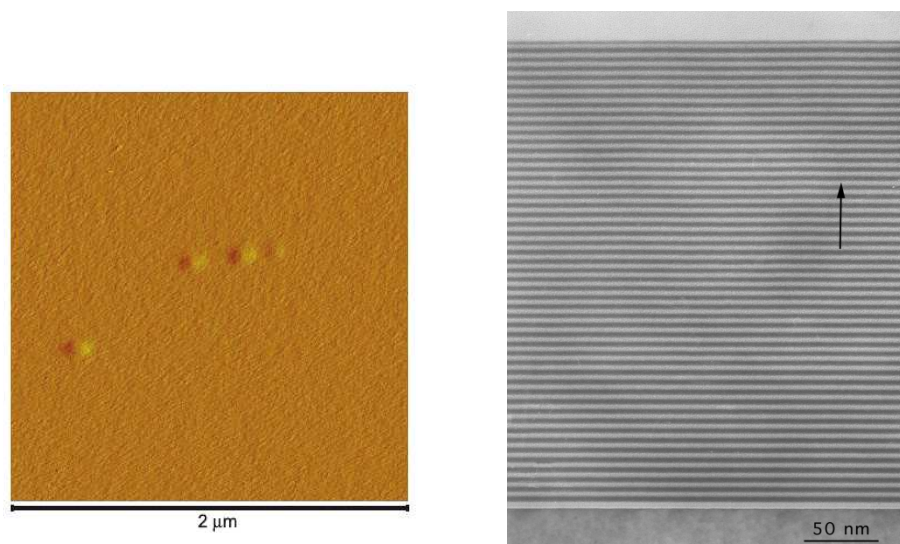
helyességét [2-3]. A diffúziós együttható koncentráció függésének figyelembevételével igazolható volt a modellszámolások azon eredménye, mely szerint a keveredés során – a folyamat kezdeti szakaszában – a határfelületek elmosódása helyett, azok éles eltolódása figyelhető meg. Az eltolódás oka, hogy a Si atomok diffúziója nagyságrendekkel gyorsabb a Ge mátrixban, mint a Ge atomoké a Si-ban. Ennek következménye, hogy a Ge atomok a Si mátrixba csak lassan képesek haladni, míg a határfelület közelében levő Si atomok gyorsan eloszlanak a Ge-ban. Következésképpen, a Si tiszta marad, csupán vékonyodik, míg a Ge egyre inkább feltöltődik Si atomokkal és SiGe szilárdoldatot alkotva megvastagszik. Az aszimmetrikus diffúziót feltételező modell helyességét kollegáink Auger-mélységi profilanalízis segítségével kísérletileg is igazolták [4].

A hidrogén tartalmú a-Si/Ge:H multirétegek

Az amorf rétegeket a hűtött mintatartóra helyezett polírozott szilícium szubsztrátra Si és Ge targetből növesztettük úgy, hogy porlasztáshoz nagytisztaságú argonból és hidrogénből álló keveréket használtunk, melynek együttes nyomása 2 Pa volt. Az argon gázt precíziós tűszelepen, a hidrogén adalékot pedig 0.4-6.0 ml/perc sebességgel, digitális áramlásmérővel szabályozott szelepen keresztül jutattuk a vákuumtérbe. (A plazma gázösszetételének jellemzésére 'ml/perc'-ben adjuk meg a hidrogén beáramlási sebességét. Tájékoztatásul, az adott beáramlás hatására a hidrogén parciális nyomása a teljes nyomás 0.38-6.12 százaléka).

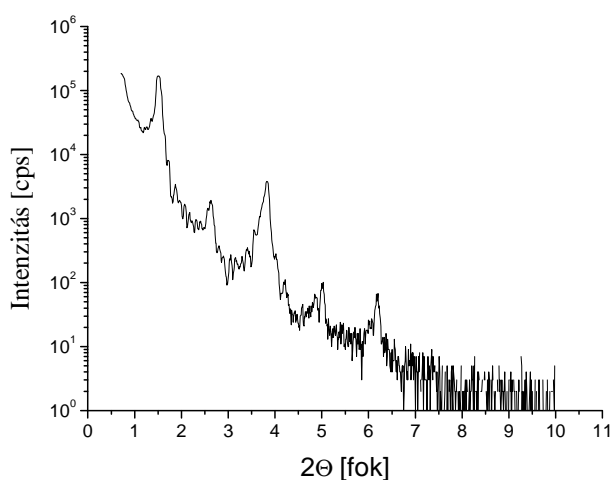
A Si targeten a 240W, a Ge-on pedig a 180W rádiófrekvenciás (RF) teljesítmény 1500V-os katód feszültséget hozott létre. Mivel a berendezés csupán egy RF forrással rendelkezik, minden egyes réteg növesztése után – az RF generátor teljesítményének visszavétele után – a másik targetre kell átkapcsolni. Egyszerre így csak egy target porlad, ezért a két anyag keveredése kizárt. A leválasztott réteg növekedési sebessége a szilícium esetében 6, a germániumnál pedig 13.5 nm/perc volt. Az a-Si/Ge:H rendszer váltakozva 3 nm egyedi rétegvastagságú 50 Ge és 50 Si réteget tartalmazott.

Az elkészült minták hőkezelése az MTA Atomki Anyagtudományi Laboratóriumában található hőkezelő kemencében történtek, 150 - 450 °C-os hőmérsékleti tartományban különböző ideig. Az átkristályosodás megelőzése érdekében a kísérleteket alacsony hőmérsékleten (max. 450 °C) kellett elvégezni, tudomásul véve, hogy ilyen körülmények között a diffúziós folyamatok lefolyása nagyon lassú. A kis diffúziós együtthatók ($\sim 10^{-27}$ m²/s) mérése multirétegek esetében a már korábban is alkalmazott és az egyik legalkalmasabb módszert, az alacsonyszögű röntgendiffrakciós vizsgálatot alkalmaztuk (*Small Angle X-Ray Diffraction*, SAXRD). A hőkezelések által létrejövő strukturális változások nyomon követésére atomerő (AFM) és transzmissziós (TEM) mikroszkóp vizsgálatokat végeztünk a *Cesare Frigeri* által vezetett párizsi IMEM laboratóriumban. A TEM energiadisperzív mikroanalízisre (EDX) is alkalmas, HAADF (*High Angle Annular Dark Field*) detektorával pedig az atomok tömegszám szerinti szétválasztása végezhető el (a detektor jele a tömegszám négyzetével arányos).



1. ábra. A hőkezeletlen a-Si/Ge:H multirétegek tipikus AFM (RMS=0,193 nm) és TEM felvételei. A nyíl a minta tetejére mutat, a sötét tartomány a Si, a világos a Ge réteg.

A kísérletek során előállított, hőkezeletlen, 100 rétegből álló a-Si/Ge:H szerkezetek tipikus atomerő mikroszkópos (AFM) és TEM felvételeit az 1. ábrán mutatjuk be. Az AFM felvételen a felületi érdességet jellemző négyzetes középérték, az RMS=0,193 nm a felvételt kiértékelő szoftver tanúsága szerint. Azokon a mintákon melyek nem tartalmaztak hidrogént, a különböző, tetszőleges idejű hőkezelések után (max. 350 °C) gyakorlatilag a 1. ábrával azonos TEM felvételek készültek. Megállapítható, hogy az éles, sima határátmenetekkel rendelkező szerkezetet egyenletesen vastag rétegek alkotják. A minta felülete sima, a rétegszerkezet nem



2. ábra. A hőkezeletlen a-Si/Ge multiréteg SAXRD spektruma.

hullámos, amit az alacsonyszögű röntgendiffrakció is alátámaszt. Amorf rétegek esetén igen ritkán kapunk ötödrendű Bragg-csúcsig mérhető spektrumot (2. ábra), ami a rétegszerkezet kiváló minőségére utal. A spektrum Bragg-csúcsainak intenzitása közvetve függ a határfelületek élességétől, és ez alkalmassá teszi a multirétegekben végbemenő diffúziós

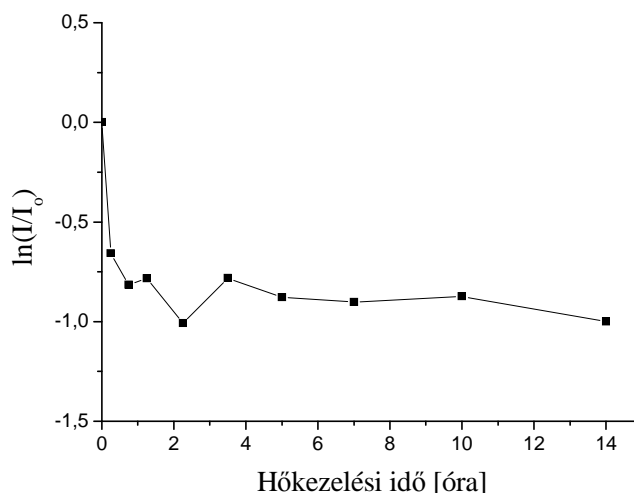
folyamatok vizsgálatára. Ha a multirétegen belüli éles határfelületeket a diffúziós folyamat elmossa, akkor a kezdetben meglévő nagy elektronsűrűség-különbség csökken; ami a csúcsok intenzitás-csökkenését eredményezi. Tehát a spektrum csúcsainak intenzitását a hőkezelés ideje alatt nyomon követve, következtetni lehet a multirétegben végbemenő diffúziós folyamatokra. Az elsőrendű Bragg-reflexió intenzitása (I) és a kölcsönös diffúziós együttható (D) kapcsolatát – feltéve, hogy a D független a koncentrációtól – a következő összefüggés írja le [3]:

$$\frac{d}{dt} \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = - \frac{8\pi^2}{\lambda} D,$$

ahol λ a multiréteg modulációs hossza (egy Si és egy Ge réteg együttes vastagsága), I_0 a mintán mért intenzitás hőkezelés előtt.

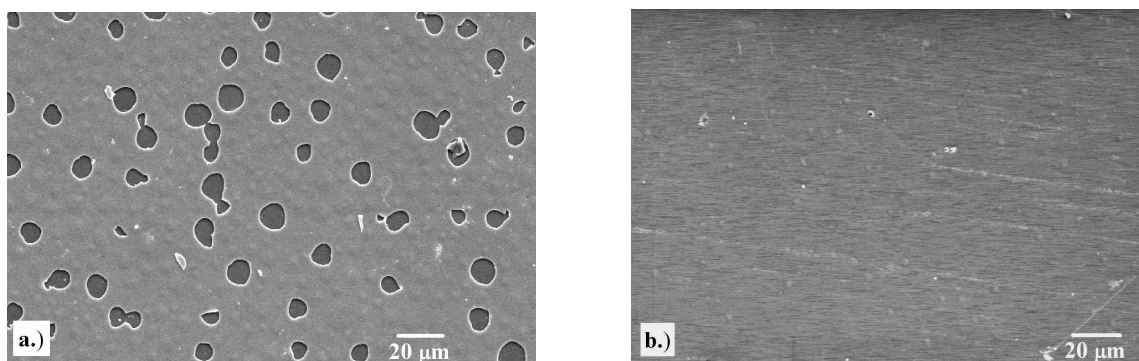
Elsőként a hidrogén nélkül porlasztott multirétegek elsőrendű Bragg-csúcsának intenzitásváltozását vizsgáltuk meg. A vizsgálat 350 °C-on, közvetlenül (*in situ*) a 10 órás hőkezelés közben történt. Ezen idő alatt az elsőrendű csúcs intenzitásváltozásának logaritmusát ábrázolva lényegében változást nem tapasztalunk, azaz a hőkezelés ideje alatt a rétegek között diffúziós keveredés nem történt. Az egymást követő, alacsonyszögű röntgendiffrakciós spektrumokban (itt nem bemutatott) is csak annyi változást látni, hogy a hőkezelés végén az ötödik csúcs eltűnik, amit a szerkezet hőkezelés alatti relaxációjának tulajdoníthatunk.

Ezzel szemben, a hidrogénnel porlasztott minták hasonló hőmérsékleten történt hőkezelése során, az $\ln(I/I_0)$ – idő görbéken lényeges változás figyelhető meg. Az 3. ábrán jól látható, hogy az első két hőkezelés alatt az elsőrendű Bragg-csúcs intenzitása jelentősen csökken. Mivel ezen a hőmérsékleten a nem hidrogénezett mintákban diffúziós keveredést nem tapasztaltunk, az intenzitás csökkenés a hidrogén jelenlétével hozható kapcsolatba. Feltételezésünk szerint a hőkezelés első órája során megindul a mintába beépült hidrogén egy részének „kiszökése”, ami a határfelületek kismértékű elmosódását és így a diffrakciós csúcs intenzitás változását eredményezi.



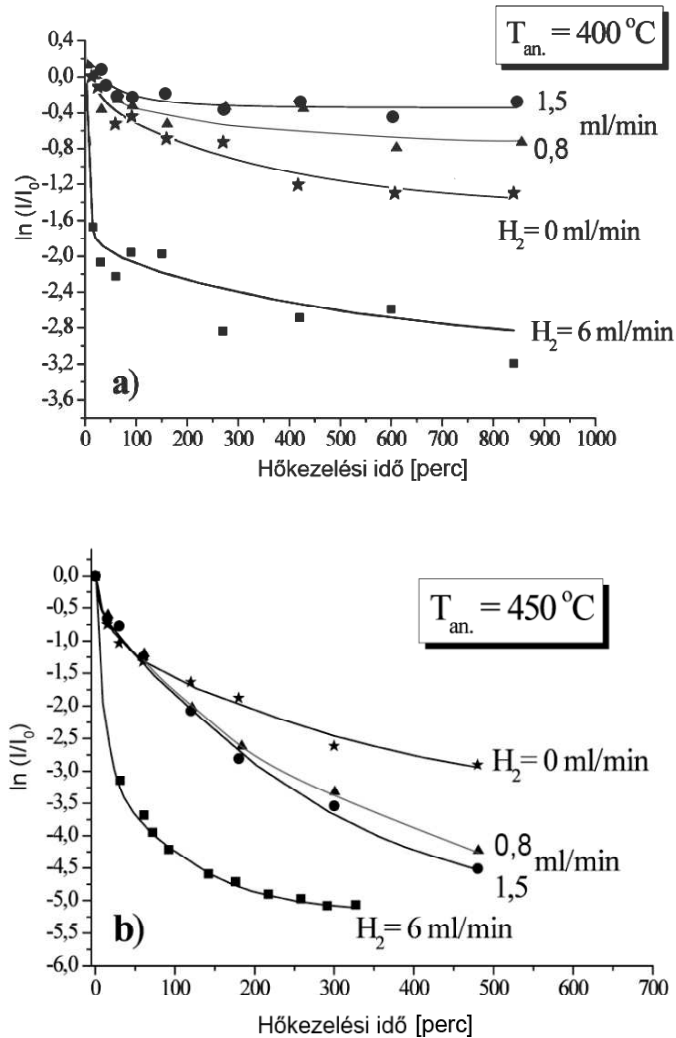
3. ábra. 350 °C-on hőkezelt a-Si/Ge:H multirétegekben az elsőrendű röntgen diffrakciós csúcs időbeni változása. H_2 = 6 ml/perc

A magasabb hőmérsékletű (450 °C) hőkezelések után a minták eredeti sima felülete láthatóan feldurvult, így a további kísérletek előtt alaposabb mikroszkópos vizsgálatokra volt szükség. Azok a minták, melyek a magasabb, 3 és 6 ml/perc hidrogén tartalom mellett készültek ezen a hőmérsékleten felszakadoztak, felületükön buborékok alakultak ki (4.a. ábra). Ez a degradáció gyakorlatilag már a 250-450 °C-os hőkezelés első 5 perce után bekövetkezett. A további hőkezelés során ehhez képest jelentősebb változás nem figyelhető meg. Az alacsonyabb 0.8-1.5 ml/perc hidrogént tartalmazó mintáknál a SEM felvételek alapján megállapítottuk, hogy a buborékképződés csak a legmagasabb, a 450 °C-os hőkezelés hatására következik be. 400 °C-on a minta felülete, a kismértékű buborékképződéstől eltekintve, sokáig sima marad (egyes mintáknál 5-6 órás hőkezelés után is), a réteg felszakadozása egyáltalán nem volt megfigyelhető (4. b. ábra).



4. ábra. 6 ml/perc (a) és 1.5 ml/perc (b) hidrogént tartalmazó minta SEM képe 8 órás 450 °C-os hőkezelés után.

A magas H tartalom, vagy a magas hőkezelési hőmérséklet hatására multiréteg hidrogéntartalma felszabadul; a felület felhólyagosodik, buborékok alakulnak ki. Ezek a buborékok a további, intenzív növekedésük során „felrobbannak”, helyükön piciny kráterek keletkeznek. Meglepő, hogy a felület degradációjának ellenére, a hőkezelés közben elvégzett *in-situ* SAXRD mérések (5. ábra), valamint a hőkezelés után készített TEM felvételek azt mutatják, hogy a minta „épen maradt része” megőrzi réteges szerkezetét! Mivel a minta felületének sérülése a röntgendiffrakciós mérések során jelentős bizonytalanságot eredményez, a diffúziós kinetikára vonatkozóan számszerű következtetéseket levonni nem tudunk; viszont az $\ln(I/I_0)$ görbék lefutása kvalitatív módon összehasonlítható.



5. ábra. a) 400 °C és b) 450 °C-on hőkezelt a-Si/Ge:H multirétegekben az elsőrendű röntgen diffrakciós csúcs időbeni változása.

A 5. ábrán bemutatott röntgendiffrakciós eredményeket vizsgálva azt mondhatjuk, hogy a hidrogén távozása a mintából a felületi degradáción túl, befolyással van a diffúziós keveredésre is. A 400 °C-os hőkezeléseknél mért $\ln(I/I_0)$ görbék meredekebb esése a multiréteg gyorsabb degradálódására utal (v.ö. 3. ábra), míg az alacsonyabb hidrogéntartalmú mintáknál ($H_2 = 0.8$; 1.5 ml/perc) ez a degradáció lassabbnak adódik, sőt azt is mondhatjuk, hogy a hidrogénmentes ($H_2 = 0$) mintánál is lassabb. Ugyanakkor a 450 °C-on végzett hőkezelés esetén mért diffrakciós görbék lefutási jellege arra is utal, hogy a rétegszerkezet degradálódása valamennyi hidrogéntartamú mintánál felgyorsul.

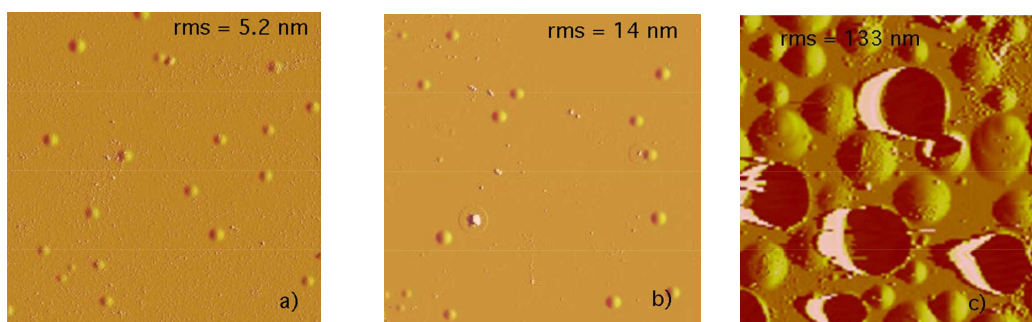
A hidrogén beépülése jelentősen csökkenti a belső feszültségből adódó szabad kötések (*dangling bond*) számát. Feltételezhetjük tehát, hogy a hidrogén, amíg a mintában van, passzíváló hatása miatt lassítja a diffúziót, de távozásával (450 °C) a több szabad kötés és szerkezeti hiba miatt a hidrogénezett minták termikus stabilitása gyengébb lesz a hidrogénmentes mintákhoz képest. Az alacsony hidrogéntartalmú minták 400 °C-on végzett hőkezelése során felvett $\ln(I/I_0)$ görbéket tekintve megállapíthatjuk, hogy a hidrogén jelenléte,

a Si/Ge multirétegekben a felszakadt kötések számának csökkentése révén, lassítja a két anyag diffúziós keveredését. Az 1.5 ml/perc adalékolásnál nagyobb H koncentráció egyben minőségi változást is jelent: az oldott, rácsközi (*intersticiális*) hidrogén felesleg diffúziója során bontja a gyenge Si-Si kötéseket, így a multiréteg degradációja felgyorsul. Magasabb hőmérsékleten a szabad gyökök és a felszakadt kötések számának növekedésével megnyílnak a diffúziós utak, ezzel a két anyag keveredése jelentősen megnő.

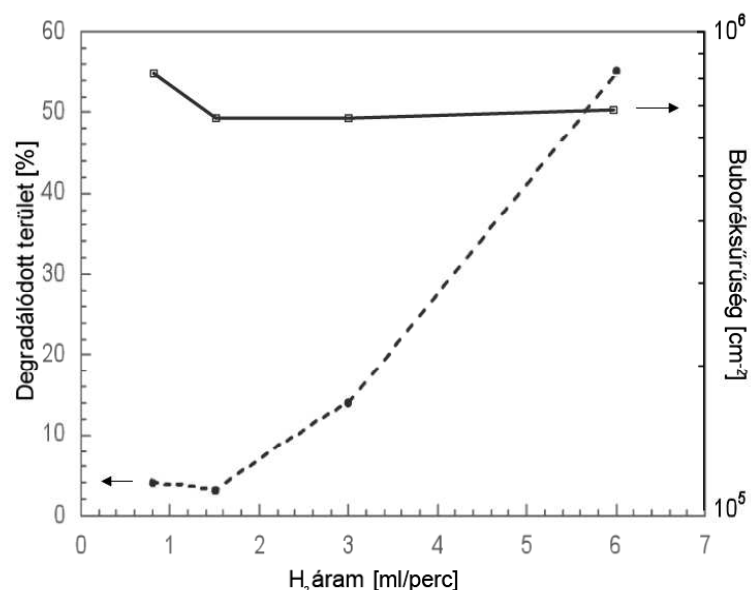
Mikroszkópos vizsgálatok

A minták egyik csoportját tekintve (400 °C, H₂=0.8 és 1.5 ml/perc) megállapítottuk, hogy a hőkezelések során a minta felületén csak csekély mértékben figyelhetünk meg buborékképződést; a diffúziós keveredés kinetikája lassabb a hidrogénmentes mintákhoz viszonyítva. A magasabb hőmérsékleten történő hőkezelés hatására a multiréteg hidrogéntartalma felszabadul, felülete felhólyagosodik (mint a piskóta), a leválasztott réteg tönkremegy.

A növesztés, majd az azt követő hőkezelés paramétereit illetően határvonalat szükséges húznunk: a maximum 1.5 ml/perc hidrogéntartalmú plazmával katódporlasztott multirétegek 400 °C-ig hőkezelhetők úgy, hogy a szerkezet megőrzi a termikus stabilitását. Azokon a mintákon, ahol a felület felhólyagosodása figyelhető meg, a diffrakciós vizsgálatokból kvalitatív következtetést nem tudunk levonni. Célszerűnek látszik, a felület morfológiai változását (buborék-, illetve kráterképződés) AFM és TEM segítségével megvizsgálni. Példakép néhány hőkezelt a-Si/Ge:H multiréteg 50x50 μm² felületéről készült AFM felvételt a 6. ábrán láthatunk.



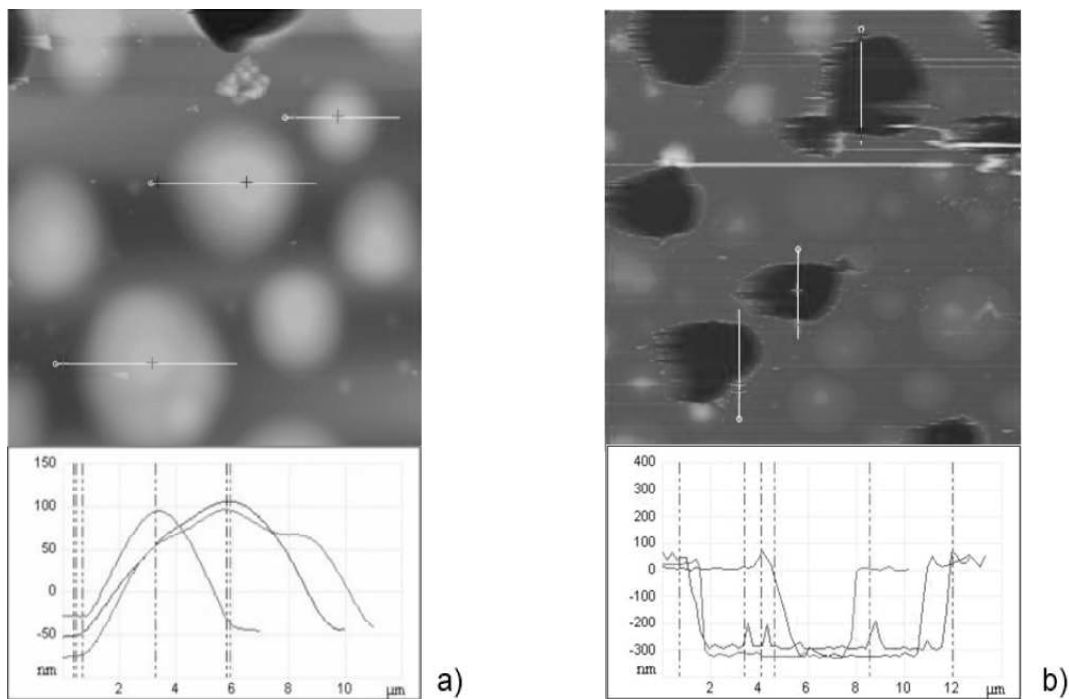
6. ábra. A hőkezelt multirétegekről készült AFM felvétel különböző hidrogén beáramlási sebesség, valamint hőkezelés hőmérséklet mellett: a) H₂=0.8 ml/perc és 350 °C; b) H₂=1.5 ml/perc és 400 °C; c) a) H₂=6 ml/perc és 450 °C. Az AFM felvételeken a felületi érdességet jellemző négyzetes középérték, a RMS van feltüntetve.



7. ábra. A degradálódott felület nagysága és a buboréksűrűség a növesztésnél használt hidrogén áramlás függvényében.

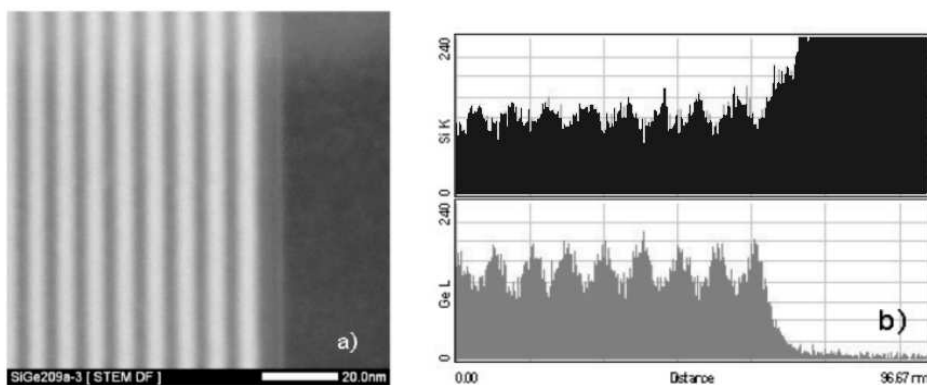
Az AFM felvételek készítésére használt berendezés lehetővé tette a felvételeken látható jellegzetes alakzatok méreteinek statisztikus kiértékelését. Azt a megállapításunkat, hogy a felületi elváltozások – buborékok, kráterek – mértéke arányos a porlasztáshoz használt gázkeverékbe történő H₂ áramlás sebességével, az 7. ábrával illusztrálhatjuk. A 400 °C feletti hőmérsékleten hőkezelt minták degradált felülete a teljes felület több mint felét teszik ki, ha a H₂ beáramlás sebessége 6 ml/perc, azaz a plazma hidrogén tartalma meghaladja a 6%-ot. A jelentős mennyiségű hidrogén ellenére éles, sima határátmenetekkel rendelkező szerkezet növeszthető szobahőmérsékleti körülmények között. A nagymennyiségű hidrogént tartalmazó rétegek AFM vizsgálata egy érdekes eredménnyel is szolgált: felületi elváltozások – buborékok, kráterek – egységnyi területre eső száma (sűrűsége) független a hidrogén mennyiségétől, értéke $6\text{--}8 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$.

Érdeemes bemutatni a buborékok és egy kráter AFM szoftvere által analizált képét. Az 8. ábra a 450 °C-on, 5 óráig hőkezelt minta (H₂=6 ml/min) 25x25 μm²-os részletét mutatja be. A 300 nm mély (ez az eredeti multiréteg vastagsága) kráter alján jól látszik a szubsztrát sík felülete.



8. ábra. 450 °C-on, 5 óráig hőkezelt minta. a) buborékok és b) egy kráter az AFM szoftvere által, a világos vonalak mentén analizált képe.

A rétegek degradációja ellenére, a hőkezelés közben elvégezhető *in-situ* SAXRD mérések (5. ábra) arra utaltak, hogy a degradáció és diffúzió ellenére a minta megőrzi réteges szerkezetét. Az 9. ábrán a 350 °C-os hőkezelésnek kitett, 6 ml/perc hidrogénáramban porlasztott minta HAADF felvétele látható. Megfigyelhető, hogy a Si és Ge rétegek, a hőkezelés után is jól elkülönülnek egymástól, az energia szelektív EDX detektor Ge jele határozottabb amplitúdójú periodicitást mutat a Si jelhez képest. Az 5. és 9. ábrák eredményeinek összevetéséből választ kaphatunk a hidrogénnek a diffúziós mechanizmusban betöltött szerepére. A hidrogén jelenléte az a-Si/Ge:H multirétegben, a felszakadt kötések számának csökkentése révén lassítja a két anyag diffúziós keveredését és a korábban bemutatott [3] aszimmetrikus diffúziót feltételező modellnek megfelelően a Ge atomok gyakorlatilag nem képesek behatolni a Si mátrixba, míg a határfelület közelében levő Si atomok könnyebben bediffundálnak a Ge rétegbe.

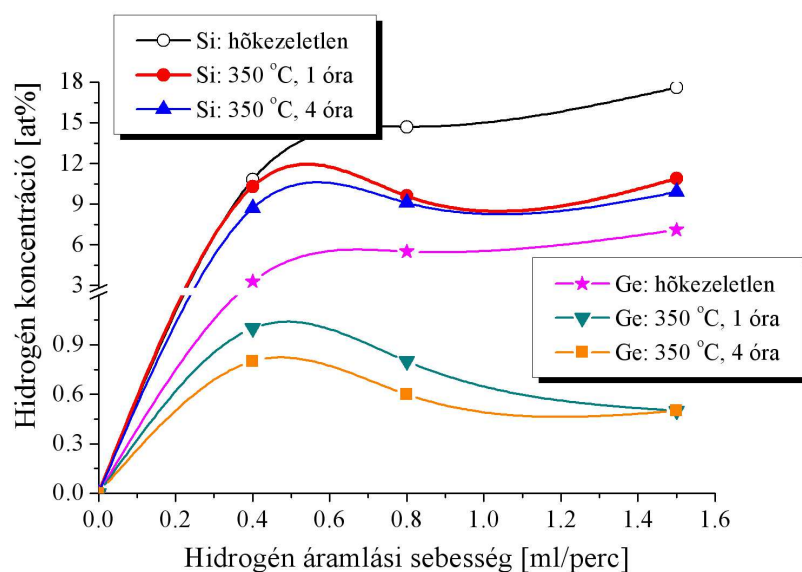


9. ábra. 350 °C-on hőkezelt a-Si/Ge:H multiréteg ($H_2=6$ ml/perc). a) HAADF kép, a Si szubsztrát a kép jobb oldalán látható. b) EDX vonal menti analízis a bemutatott részleten, fent a Si, alul a Ge.

Az irodalmi adatok alapján valószínűsíthető, hogy a hőkezelés termikus energiájának hatására először a Ge-H kötések szakadnak fel, mivel kötési energiájuk kisebb, mint a Si-H kötésé (2.99 eV szemben a 3.29 eV-tal). További energiajárulékot adhat a termikusan gerjesztett töltéshordozó párok rekombinációja, ami a rétegszerkezet inhomogén tilossáv-eloszlásának minimumhelyein valószínű. Ha feltételezzük, hogy a H eloszlás a rétegszerkezetben a hőkezelés elején inhomogénné válik, akkor több H kötés felszabadulására számíthatunk a gázképződés környezetében, tekintve, hogy a kisebb H tartalmú tartományokban a tiltott sáv is kisebb. Ez az összetett mechanizmus lehet a magyarázata az intenzív H_2 buborék-képződésnek, amivel kapcsolatban több kísérleti evidenciát az infravörös abszorpció (IR) mérés ad.

A hidrogéntartalom meghatározása

A hidrogéntartalmú plazmában növesztett rétegek – a porlasztáshoz használt gázkeverék hidrogéntartalmától függetlenül – sima, tükrös felületű, jól tapadó rétegek. A hidrogén tényleges beépüléséről először csak közvetett módon bizonyosodhattunk meg. Ezek közül az első a galvanomágneses mérések eredménye volt, ami bebizonyította, hogy a magasabb hidrogéntartalmú SiGe ötvözet vezetőképessége kisebb. Ebből azt a következtetést vonhattuk le, hogy a H atomok passzíválják a szabad kötések egy részét [5]. Sokáig nem sikerült igazolni azt, hogy ténylegesen mennyi, és a hidrogén beáramlásával arányos mennyiség építhető-e be a gázkeverékben történő porlasztással. Ez a magyarázata annak, hogy egy réteg



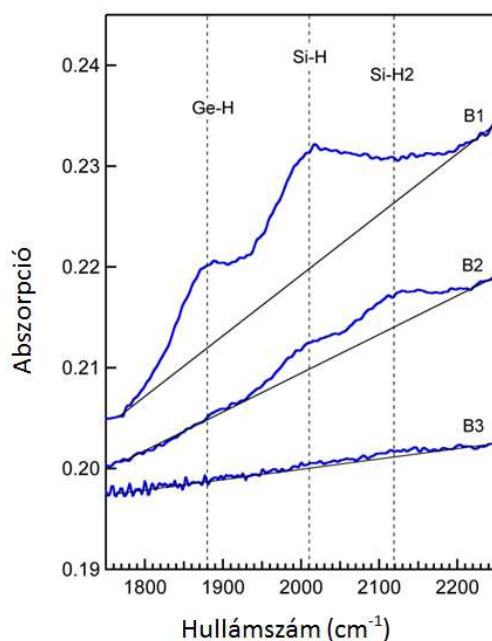
10. ábra. Si és Ge réteg hidrogéntartalma a porlasztáshoz használt H_2 gázáram függvényében.

H tartalmának a jellemzésére a gáz áram sebességének ml/perc-ben mért mérőszámát használtuk. 2010-ben *N. Q. Khanh* (MFA) a He^+ rugalmas ütköztetése által kilökött hidrogén atomok számát ERD (*Elastic Recoil Detection*) spektrum mérésével meghatározta meg [6]. Az erre a célra porlasztott, 40 nm vastag szilícium és Ge rétegekben a beépült hidrogéntartalmat a porlasztáshoz használt argon alapú gázkeverék H_2 gázáramának függvényében a 10. ábrán mutatjuk be. Látható, hogy a ténylegesen beépült H tartalom monoton nő és 0.8 ml/perc áram érték után erősen telítődő jelleget mutat. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a korábban leírt katódporlasztási technológia, csupán a plazma hidrogéntartalmának növelésével, nem alkalmas több hidrogén bevitelére.

A Ge rétegek a hőkezelés hatására jelentősen több H-t veszítenek, mint a Si réteg: 5.5%-ról 0.8% atomi százalékra csökken, míg a Si-nál ez a változás csupán a hőkezeletlen tartalom 35%-a. Ez annak tulajdonítható, hogy a hőkezelés termikus energiájának hatására a Ge-H kötések könnyebben szakadnak fel mivel kötési energiájuk kisebb, mint a Si-H kötésé.

Érdekes megfigyelni, hogy azonos porlasztási körülmények több hidrogén beépülését eredményezik a Si-ba a Ge-hoz képest. Ennek magyarázata, hogy a mintakészítés alatt diffúziójuk során a H atomok a gyenge Si-Si kötések bonthatják, ezáltal növekszik a telítetlen kötések száma. Ugyanez a mechanizmus a Ge-ban nem játszik jelentős szerepet; az amorf mátrixban a nagyobb Ge atomok egymáshoz közelebb helyezkednek el; ezért a H atomok-rácsközi diffúziója nem bontja a Ge-Ge kötések.

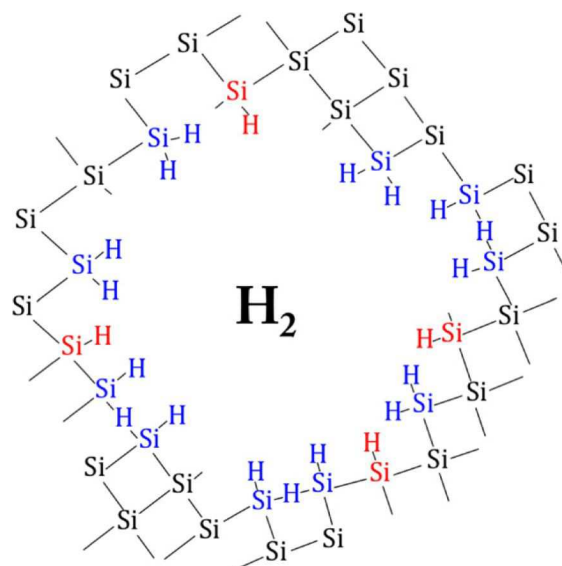
Infravörös spektroszkópia alkalmazása



11. ábra. Amorf Si/Ge:H multiréteg tipikus IR abszorbanca spektruma.

Az 11. ábra egy a-Si/Ge:H multiréteg tipikus IR abszorbanca spektrumát mutatja be a hullámszám függvényében. A spektrumok a 0.8 ml/perc H_2 áramlási sebességgel növesztett mintákhoz tartoznak: a B1 spektrum a hőkezelés nélküli, B2 a 400 ° C-on 1 órát és B3 a 4 órát hőkezelt minta.

A B1 spektrumnak két csúcsa 1880 és a 2010 cm^{-1} hullámszámmal jellemezhető, ezek az H-Ge illetve H-Si mono-hidrid kötések abszorpciós vonalai. A spektrum alakja jelzi, hogy a Si-H csúcs több elnyelési vonal szuperpozíciója, a mellékmaximum körülbelül 2140 cm^{-1} -nél van. Az irodalom szerint a 2100 cm^{-1} elnyelési vonal $(Si-H_2)_n$ poli-hidridek jelenlétére, továbbá a hidridek oxigén által szennyezett komplexére utal. Ez utóbbi szennyeződés a porlasztó vákuumrendszeréből származik [7]. A Ge-H csúcs magasabb hullámhosszú oldalán a Ge poli-hidrid csúcs nem azonosítható. A B2 spektrum 2140 cm^{-1} -nél található csúcs a Si-H₂ kötések abszorpciójának tulajdonítható. A H koncentráció hőkezelés hatására létrejövő változása nyomon követhető az ábráról, ugyanis az abszorpciós csúcs magassága (pontosabban az általa lefedett terület) arányos a kötések koncentrációjával. Hőkezelés hatására a 1880 és a 2010 cm^{-1} hullámszámú H-Ge illetve H-Si mono-hidrid kötések száma csökken, a négyórás hőkezelés után gyakorlatilag eltűnik. Ez a következtetés összecseng az ERD mérés eredményével, de az IR abszorpciós mérés többletinformációt is hordoz: a hőkezelés hatására H-Si-H kötések (di-hidrid) száma a hőkezelés első fázisában átmenetileg jelentősen növekszik úgy, hogy a tényleges H atomi koncentráció csökken.



12. ábra. Lehetséges kötési konfigurációk sematikus ábrája.

Az IR mérés alapján a buborékképződés mechanizmusára modellt alkothatunk. Feltételezhetjük, hogy a H-Si, továbbá a kötésben nem lévő H a hőkezelés hatására a-mikro- és nano-üregek falán és a határfelületek határán dúsul fel, hiszen itt a „-Si-„ gyökök előfordulása valószínűbb (12. ábra). További energiajárulékot adhat a termikusan gerjesztett töltéshordozó párok rekombinációja, ami a rétegszerkezet inhomogén tilossáv-eloszlásának minimumhelyein valószínű. Ha feltételezzük, hogy a H eloszlás a rétegszerkezetben a hőkezelés elején inhomogénné válik, akkor több hidrogén kötés felszabadulására számíthatunk a gázképződés környezetében, tekintve, hogy a kisebb H tartalmú tartományokban a *tilossáv is kisebb*. Ez az oka a H utánpótlásának, vagy – másképp fogalmazva – elegendő hidrogén gyűlhet össze az üregek környezetében. Ez az összetett mechanizmus lehet a magyarázata az intenzív buborék-képződésnek: a hőkezelés energiájának hatására a H energetikailag kedvezőbb, molekuláris állapotba kerül, mert a H-Si-H kötések energiája nagyobb, mint a két hidrogén molekula és a Si-Si kötés energiája együttesen. Ha az üreg hidrogén gázzal akkumulálódik, akkor melegítés hatására nyomása megnő, buborék keletkezik. A további növekedés pedig a már jól ismert kráterek kialakulásához vezet.

Amint láttuk a magasabb hőmérsékleten történő hőkezelés hatására a multiréteg hidrogéntartalma felszabadul, felülete felhólyagosodik, a leválasztott réteg tönkremegy. A jelenséget látva felmerül, hogy a folyamat hasznosítható rétegleválasztás-technológiai (*Smart-Cut*-ként ismert) lépésként. Szilícium alapú szerkezetek szigetelő rétegre történő integrálásának (*Silicon On Insulator*, SOI) ismert eljárása a H^+ implantációját alkalmazza. A hőkezelés előtt a rétegszerkezetre szigetelő, vagy oxidréteggel bevont szilícium szeletet (direkt, vagy köztes réteg segítségével) kötve, megfelelő hőkezelés után, a porlasztott szerkezet egy másik hordozóra vihető át. Így lesz tehát, pontosabban lehetne a szélsőséges porlasztási paraméterek hatására létrejött folyamatokat egy igényes technológiai lépéssé tenni.

Írásunk a klasszikus vékonyréteg technológiával készíthető napelemek élettartam problémájának természetes határait vizsgálta a fizika, az anyagtudomány eszközeivel. Megpróbáltuk megkeresni a határokat, melyeken belül stabil a-SiGe:H alapanyagú rétegek,

illetve szerkezetek készíthetők. Reméljük, hogy sikerült érzékeltetni az olvasóval egy ilyen és hasonló probléma összetettségét. Ezek után a megfelelő piskótatészta receptjére is más szemmel nézhetünk, melyben ugyan kevés vizsgálat, de rengeteg konyhai tapasztalat van felhalmozva. És mindig vannak jobb receptek...

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki Beke Dezső, Gyulai József, Nquen Khanh, Jankóné Rózsa Mária kollégáknak a munkák során nyújtott támogatásukért és segítségükért, C. Frigerinek, L. Nasinak a TEM, AFM felvételekért. A kutatás egy része a TAMOP 4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0036 pályázat támogatásával valósult meg.

Irodalom

- [1] J. KANICKI – Optoelectronic devices, Artech, London (1991)
- [2] CSIK A. – Fizikai Szemle 53 (2003) 207
- [3] BEKE D., ERDÉLYI Z., LANGER G. – Fizikai Szemle 66/8 (2006) 258
- [4] A. CSIK, G.A. LANGER G.A., D.L. BEKE, M. MENYHÁRD – Journal Applied Physics 89/1 (2001) 804
- [5] M. SERÉNYI, J. BETKO, A. NEMCSICS, N.Q. KHANH, D.K. BASA, M. MORVIC – Microelectronics Reliability 45/7-8 (2005) 1252
- [6] N.Q. KHÁNH, M. SERÉNYI, A. CSIK, C. FRIGERI – Vacuum 86 (2012) 711
- [7] M. SERÉNYI, C. FRIGERI, Z. SZEKRÉNYES, K. KAMARÁS, L. NASI, A. CSIK, N.Q. KHANH – Nanoscale Research Letters 8 (2013) 84